

(19)【発行国】日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)【公開番号】特開平 10-67933

(43)【公開日】平成 10 年 (1998) 3 月 10 日

(51)【国際特許分類第 6 版】

C08L 79/08 LRB

C08K 5/05

【F I】

C08L 79/08 LRB

C08K 5/05

【審査請求】未請求【請求項の数】13【出願形態】OL【全頁数】6

(21)【出願番号】特願平 8-226355

(22)【出願日】平成 8 年 (1996) 8 月 28 日

(71)【出願人】

【識別番号】591112245

【氏名又は名称】株式会社関西新技術研究所

【住所又は居所】大阪府大阪市中央区平野町 4-1-2

(72)【発明者】

【氏名】佐藤 正洋

【住所又は居所】滋賀県滋賀郡志賀町高城 368 番地 7 号

(72)【発明者】

【氏名】佐藤 数行

【住所又は居所】京都府京都市伏見区桃山町島津 69-14 ヴィラ島津 106 号室

(72)【発明者】

【氏名】安田 徳元

【住所又は居所】京都府京都市右京区太秦蜂岡町 27-4

(74)【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】池内 寛幸 (外 2 名)

(54)【発明の名称】無機フィラー含有ポリイミド組成物及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】付加反応型熱硬化性ポリイミドと無機フィラーとからなる組成物であって、前記

無機フィラーが金属アルコキサイド誘導体を加水分解したものであり、前記組成物は透明であって、かつ無機フィラー含有ポリイミド組成物には $0.1\mu\text{m}$ 以上の無機フィラーを含まないことにより、無機物フィラーが存在していても透明かつ均質な組成で、フィルムにした場合も透明である無機フィラー含有ポリイミド組成物を提供する。

【解決手段】ポリ（ビスアリルナジイミド）等の付加反応型熱硬化性イミド前駆体化合物と、テトラエチルシリケート等の金属アルコキサイドの混合物に、水を加えて金属アルコキサイド誘導体を加水分解した後、加熱処理する。この時溶媒としてメタノール等の低沸点溶媒を用い、低温で短時間の硬化反応を行う。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 付加反応型熱硬化性ポリイミドと無機フィラーとからなる組成物であって、前記無機フィラーが金属アルコキサイド誘導体を加水分解したものであることを特徴とする無機フィラー含有ポリイミド組成物。

【請求項 2】 無機フィラー含有ポリイミド組成物に $0.1\mu\text{m}$ 以上の無機フィラーを含有しない請求項 1 に記載の無機フィラー含有ポリイミド組成物。

【請求項 3】 付加反応型熱硬化性ポリイミドが、ポリ（ビスアリルナジイミド）またはその共重合体である請求項 1 に記載の無機フィラー含有ポリイミド組成物。

【請求項 4】 金属アルコキサイド誘導体の金属種がケイ素、チタン、アルミニウム、ジルコニウム、スズ及び鉄から選ばれる少なくとも一つの金属である請求項 1 に記載の無機フィラー含有ポリイミド組成物。

【請求項 5】 金属アルコキサイド誘導体が、ラジカル重合性基を含む請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の無機フィラー含有ポリイミド組成物。

【請求項 6】 光酸発生剤または光塩基発生剤をさらに含む請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の無機フィラー含有ポリイミド組成物。

【請求項 7】 付加反応型熱硬化性ポリイミド 100 重量部に対して、無機フィラーが $0.1\sim 80$ 重量部添加されている請求項 1 に記載の無機フィラー含有ポリイミド組成物。

【請求項 8】 付加反応型熱硬化性ポリイミドと無機フィラーとからなる組成物の製造方法であって、付加反応型熱硬化性イミド前駆体化合物と金属アルコキサイドの混合物に、水を加えて金属アルコキサイド誘導体を加水分解した後、加熱処理することを特徴とする無機フィラー含有ポリイミド組成物の製造方法。

【請求項 9】 付加反応型熱硬化性イミド前駆体化合物と金属アルコキサイドの混合物に、沸点 $60\sim 150^{\circ}\text{C}$ の溶媒を、熱硬化性イミド前駆体化合物 100 重量部に対して $10\sim 10000$ 重量部添加する請求項 8 に記載の無機フィラー含有ポリイミド組成物の製造方法。

【請求項 10】 付加反応型熱硬化性イミド前駆体化合物が、ポリ（ビスアリルナジイミド）またはその共重合体である請求項 8 に記載の無機フィラー含有ポリイミド組成物の製造方法。

【請求項 11】 金属アルコキサイド誘導体の金属種がケイ素、チタン、アルミニウム、ジルコニウム、スズ及び鉄から選ばれる少なくとも一つの金属である請求項 8 に記載の無機フィラー含有ポリイミド組成物の製造方法。

【請求項 1 2】 金属アルコキサイド誘導体が、ラジカル重合性基を含む請求項 8～11 のいずれかに記載の無機フィラー含有ポリイミド組成物の製造方法。

【請求項 1 3】 付加反応型熱硬化性イミド前駆体化合物 100 重量部に対して、金属アルコキサイド誘導体を 0.1～80 重量部添加した請求項 8 に記載の無機フィラー含有ポリイミド組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機・無機組成物、具体的には、ポリイミドと無機フィラーとで形成された均質で透明な組成物に関する。

【0002】 この有機・無機複合体は、無機成分の高い耐熱性の為、ポリイミド単体のみの場合と比較して高い耐熱性を示し、耐熱材料として有用である。また、無機成分の硬さの為、ポリイミドのみの場合と比較して硬度が上がり、表面保護膜としても有用である。

【0003】

【従来の技術】 従来、ポリイミドと無機フィラーとで形成される組成物は、ポリイミド前駆体としてのポリアミック酸と金属アルコキサイドを混合して加水分解するいずれかの段階で高沸点溶媒を加え、その後、加熱処理することにより得られている（例えば、有機ケイ素ポリマーの最新技術、P 105～106、シーエムシー株式会社発行、1996 年）。その加熱は、前記溶媒を蒸発させる程度までの温度が必要である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、この方法では、見かけ上均一な溶液からフィルムを作製する際に高沸点のアミド系溶媒（例えば N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミドのような高沸点極性溶媒）を蒸発させるのに温度が高くかつ時間がかかるため、相分離が進行してシリカ相の粗大化がおり、透明なフィルムが得られるのは無機酸化物（シリカ）含量が約 10 重量%以下の複合体の場合に限られるという問題がある。また透明なフィルムとはいえ、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて 16 万倍程度で観察すると、粗大粒子が観測されるという問題がある。

【0005】 本発明は、前記従来の問題を解決するため、無機物フィラーが存在していても透明かつ均質な組成で、フィルムにした場合も透明である無機フィラー含有ポリイミド組成物及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 前記目的を達成するため、本発明の無機フィラー含有ポリイミド組成物は、付加反応型熱硬化性ポリイミドと無機フィラーとからなる組成物であって、前記無機フィラーが金属アルコキサイド誘導体を加水分解したものであることを特徴とする。

【0007】 前記組成物においては、無機フィラー含有ポリイミド組成物に 0.1 μm 以上の無機フィラーを含有しないことが好ましい。前記組成物においては、付加反応型熱硬化性ポリイミドが、ポリ（ビスアリルナジイミド）またはその共重合体であることが好ましい。

【0008】 前記組成物においては、金属アルコキサイド誘導体の金属種がケイ素、チタン、アルミニウム、ジルコニウム、スズ及び鉄から選ばれる少なくとも一つの金属であることが好ましい。また、本発明における金属アルコキサイド誘導体とは、金属アルコキサ

イドはもちろん含まれるが、それ以外にも β -ジケトン錯体や酢酸塩、硝酸塩、及び塩化物も含まれる。

【0009】前記組成物においては、金属アルコキサイド誘導体が、ラジカル重合性基を含むことが好ましい。前記組成物においては、光酸発生剤または光塩基発生剤をさらに含むことが好ましい。

【0010】また前記組成物においては、付加反応型熱硬化性ポリイミド100重量部に対して、無機フィラーが0.1～80重量部添加されていることが好ましい。次に本発明の無機フィラー含有ポリイミド組成物の製造方法は、付加反応型熱硬化性ポリイミドと無機フィラーとからなる組成物の製造方法であって、付加反応型熱硬化性イミド前駆体化合物と金属アルコキサイドの混合物に、水を加えて金属アルコキサイド誘導体を加水分解した後、加熱処理することを特徴とする。

【0011】前記方法においては、付加反応型熱硬化性イミド前駆体化合物と金属アルコキサイドの混合物に、沸点60～150℃の溶媒を、熱硬化性イミド前駆体化合物100重量部に対して10～10000重量部添加することが好ましい。

【0012】また前記方法においては、付加反応型熱硬化性イミド前駆体化合物が、ポリ(ビスアリルナジイミド)またはその共重合体であることが好ましい。また前記方法においては、金属アルコキサイド誘導体の金属種がケイ素、チタン、アルミニウム、ジルコニウム、スズ及び鉄から選ばれる少なくとも一つの金属であることが好ましい。具体的には、ケイ素(Si)、チタン(Ti)、アルミニウム(Al)、ジルコニウム(Zr)、スズ(Sn)及び鉄(Fe)のメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等の炭素数が1～6の低級アルコールを結合させた金属アルコキサイド誘導体が好ましい。また、本発明における金属アルコキサイド誘導体とは、金属アルコキサイドはもちろん含まれるが、それ以外にも β -ジケトン錯体や酢酸塩、硝酸塩、及び塩化物も含まれる。

【0013】また前記方法においては、金属アルコキサイド誘導体が、ラジカル重合性基を含むことが好ましい。また前記方法においては、付加反応型熱硬化性イミド前駆体化合物100重量部に対して、金属アルコキサイド誘導体を0.1～80重量部添加したことが好ましい。特に金属アルコキサイド誘導体を10重量%以上添加しても透明性を保てる点は、本発明の利点である。

【0014】

【発明の実施の形態】前記組成物において、付加反応型熱硬化性イミドまたはその前駆体化合物として、ビスアリルナジイミド型(商品名:BANI-H,BANI-X,BANI-NB(丸善石油化学製)等)、ビスマレイミド型(商品名:Keromid-601(ローンブーラン社製),XU292(チバガイギー社製)、COMPIMID-M751(テクノケミー社製)、BTレンジ(三菱ガス化学製)等)、ナジック酸末端反応型(商品名:PMA-15,PMA-II,LARC-160(NASA製)等)、及びアセチレン末端反応型(商品名:THERMID,MC-600,THERMID,IP-600(Hughes Aircraft社製)等)が挙げられる。

【0015】これらのうち好ましいものはビスアリルナジイミド型、ビスマレイミド型及びナジック酸末端反応型であり、とくにビスアリルナジイミド型が好ましい。本発明で用いるポリ(ビスアリルナジイミド)の硬化反応の一例のプロセスを説明する。下記式

(化1)に示す通り、反応工程1で2つの化合物の末端を付加反応させる(EneReaction)。

【0016】

【化1】

【0017】前記化合物中のRは、下記式（化2～4）などである。

【0018】

【化2】

【0019】

【化3】

【0020】

【化4】

【0021】次に、前記式（化1）の反応工程2で分子の末端にさらに付加反応させる(Diels-Alder Reaction)。次に、反応工程3で架橋反応と環化反応を行う(Cross-Linking and Cyclization)。このようにして本発明のポリ（ビスアリルナジイミド）の硬化反応が完成する。

【0022】前記反応工程前又は工程中の任意の段階において、金属アルコキサイド誘導体を反応系に添加する。金属アルコキサイド誘導体を反応系に添加する好ましい時期は、反応工程前である。

【0023】また、ラジカル重合性基を含む金属アルコキサイド（例えば、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等）、及び光重合開始剤を用いることにより、感光性を有するポリイミドハイブリッド前駆体を得ることができる。このポリイミドハイブリッド前駆体をマスクを用いて露光し、未露光部分を洗浄後、加熱処理することにより、ポリイミドハイブリッド膜を得ることができる。

【0024】また、光酸発生剤（例えば、ジフェニルヨードトリフルオロメタンスルホン酸塩、ベンゾイントシレート、 α -メチロールベンゾイントシレート、ジフェニルジスルホン、DNB-101（みどり化学株式会社製商品名）、NB-101（みどり化学株式会社製商品名）、TAZ-101（みどり化学株式会社製商品名）等）、または光塩基発生剤（例えば、NBC-101（みどり化学株式会社製商品名））を添加することによっても、感光性を有するポリイミドハイブリッド前駆体を得ることができる。

【0025】

【実施例】（実施例1）丸善石油化学株式会社製熱硬化性イミド（商品名：BANI-X）5 g、メチルトリエトキシシラン3.7 gをテトラヒドロフラン15 mlに溶解させた溶液に、日本曹達株式会社製テトラエトキシシランのオリゴマー溶液（商品名：アトロンNSi-500）25 gを加えて、均一にした。別途調整したp-トルエンスルホン酸水溶液（p-トルエンスルホン酸；0.1 g、水；0.6 g）を室温に加えそのまま2時間攪拌した。得られた溶液をスライドガラスにフローコーティングし、80℃で2時間、250℃で24時間熱処理した。得られたコーティング膜は透明であり、密着性の測定方法であるクロスカットピーリングテストの結果は100/100であり、密着性は良好であった。また、この溶液をポリテトラフルオロエチレン（デュボン会社製：テフロン）シートから剥がして得られたフィルムをルツボに入れて250℃で24時間熱処理したサンプルの赤外吸収スペクトルを図1に示す。

【0026】また、得られたフィルム組成物は透明であり、かつ透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて16万倍で観察したときに前記無機フィラーの粒子が観察さず、相溶化していることを確認した。

【0027】（実施例2）日本曹達株式会社製テトラエトキシシランのオリゴマー溶液（商品名：アトロンNSi-500）10 gに、丸善石油化学株式会社製熱硬化性イミド（商品名：BANI-NB）4.5 g、架橋剤（N,N'-メチレンビスアクリルアミド）174 mg及び光重合開始剤（ベンゾインメチルエーテル）580 mgを加えて均一な溶液Aを調整した。

【0028】また、テトラエトキシシラン（信越化学製）60.9 g及び3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン81.2 gの混合溶液に、0.05 N塩酸水36.54 gを加えて1時間攪拌して溶液Bを調整した。

【0029】前記溶液A及びBをそれぞれ1：1重量部の割合にて均一混合させ感光性ポリイミドハイブリッド前駆体溶液を得た。得られた前駆体溶液をシリコンウエハー上にスピンコートした。室温で乾燥後、水銀ランプを用いて5分間露光（9.75 J/cm²、UV照射）し、プリキュアリングした。

【0030】露光後、イソプロピルアルコールを用いて現像後、200℃で1時間加熱処理することにより、膜厚2 μmのポリイミドハイブリッド膜が得られ、良好なエッチング性を示した。

【0031】また、得られたフィルム組成物は透明であり、かつ透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて16万倍で観察したときに前記無機フィラーの粒子が観察さず、相溶化していることを確認した。

【0032】

【発明の効果】以上説明したとおり、本発明の無機フィラー含有ポリイミド組成物によれば、付加反応型熱硬化性ポリイミドと無機フィラーとからなる組成物であって、前記無機フィラーが金属アルコキサイド誘導体を加水分解したものであることにより、無機物フィラーが存在していても透明かつ均質な組成で、フィルムにした場合も透明である無機フィラー含有ポリイミド組成物を提供できる。

【0033】次に本発明の無機フィラー含有ポリイミド組成物の製造方法によれば、付加反応型熱硬化性ポリイミドと無機フィラーとからなる組成物の製造方法であって、付加反応型熱硬化性イミド前駆体化合物と金属アルコキサイドの混合物に、水を加えて金属

アルコキサイド誘導体を加水分解した後、加熱処理することにより、無機物フィラーが存在していても透明かつ均質な組成で、フィルムにした場合も透明である無機フィラー含有ポリイミド組成物を効率良く合理的に提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の実施例 1 で得られた得られたフィルム組成物の赤外吸収スペクトル。

【図 1】 本発明の実施例 1 で得られた得られたフィルム組成物の赤外吸収スペクトル。